Том VIII. Выпуск 1.

НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ
ПО САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР
проф. И. А. Кухаренко

РЕДАКТОРЫ ОТДЕЛОВ
проф. С. Ф. Веселовский, акад. К. Г. Воблый, проф. А. И. Душечкин, проф. И. Е. Душский, проф. В. М. Ландо, проф. И. Б. Минц, инж.-техн. М. И. Нахманович, уч. агр. Г. С. Неводовский, уч. агр. Б. А. Паншин, инж.-техн. А. С. Рейсер, инж.-техн. И. О. Смоленский, проф. Т. Т. Усенко, уч. агр. А. К. Филиппэвский, проф. М. С. Философов и проф. А. А. Шумилов

ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕДАКТОР
Инж.-техн. Б. Г. Савинов

КИЕВ—1929

ИЗДАНИЕ УКРАИНСКОГО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ИНСТИТУТА САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

[6(072) (47.711-К).

Том VIII. **Выпуск 1.**

Содержание первого выпуска.

Стр.

От редакции 11

Инж.-техн. Б. Г. Савинов

Новые модификации колориметрического метода определения концентрации водородных ионов 12

Инж.-хим. К. Долгов

Об анализе извести 22

Новое в литературе 39

Хроника 39

Положення про членів-кореспондентів Українського науково-дослідчого інституту цукрової промисловости 40

ПОТРІБНО ВСІМ:

державним, професійним, громадським, науковим організаціям і установам та їхнім співробітникам:

Вісник статистики України

Нове періодичне щоквартальне видання ЦСУ УСРР, що буде:

1. **ПОДАВАТИ** огляди кон'юнктурного господарства України, підсумки з усіх галузів народнього господарства й культурного будівництва УСРР та статистично-економічну аналізу їх.
2. **ЗВЕРТАТИ** увагу на найпекучіші проблеми економіки УСРР на підставі аналізи статистичних даних.
3. **ЗНАЙОМИТИ** з методологією й організацією статистичних обслідувань.
4. **ВИЯВЛЯТИ** становище організацій і наслідки роботи статистики головніших країн Европи, особливо становище народнього господарства в них.
5. **ВИСВІТЛЮВАТИ** квартальні, піврічні й річні матеріяли, кон'юнктури, давати інформації й хроніку обслідувань і переписів, бібліографічні покажчики головніших статистичних видань ЦСУ УСРР, СРСР і закордонних країн, а також значне місце матиме бібліографія статистично-економічних видань.

СКЛАД РЕДАКЦІЇ:

Голова—Керівничий ЦСУ С. В. Мінаєв. Заступ. голови—член Колегії ЦСУ М. О. Авдієнко.
Члени—Г. М. Вербицький, С. М. Крамер та Б. В. Сігал.

ВИЙШЛО ЗА 1928 р. ТРИ КНИГИ.

ПЕРЕДПЛАТА: на 12 міс.—6 карб., на 6 міс.—3 крб. Окреме число—1 карб. 50 коп.

Передплачувати можна у всіх книгарнях ДВУ, Книгоспілки, „Пролетарія", „Українського робітника" в кіосках і інш.

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ: Харків, 12, Будинок Держпромисловости. ЦСУ, тел. Комутатор—БДП—177.

НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ
ПО САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Том восьмой

Новые модификации колориметрического метода определения концентрации водородных ионов.

Инж.-техн. Б. Г. Савинов.

Успешное развитие вопроса о применении методов определения значений pH в контроле различных производственных процессов повлекло за собой усиленную изобретательскую деятельность, направленную к конструированию компактных и удобных установок. Наиболее благодарным в этом отношении оказался колориметрический метод. За последнее время разработан и предложен целый ряд различных модификаций последнего, соответственно условиям его применения и требуемой точности определений.

Наша сахарная промышленность стоит сейчас вплотную перед фактом перевода контроля реакции продуктов с метода титрования на методы определения значений pH. Поэтому знакомство с новыми, возникшими за последнее время модификациями методов определения не будет лишено интереса для наших сахаротехников. В настоящем очерке мы коснемся лишь различных модификаций метода колориметрии. Часть колориметрических способов была нами уже описана в монографии „Методы определения концентрации водородных ионов и их применение в сахарной промышленности“[1]). Новые же источники, оказавшиеся в нашем распоряжении, знакомят нас еще с целым рядом модификаций колориметрии.

В упомянутой выше монографии мы неоднократно ссылались на работы одного из пионеров привития pH-контроля в германской сахарной промыш-

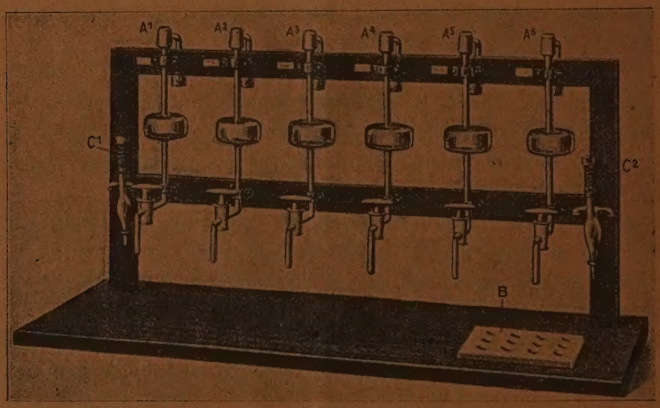


Рис. 1.

ленности F. Tödt'a. Этим автором сконструирован специальный прибор для колориметрического определения значений pH капельным методом (Die Tüpfelapparatur nach Dr. Tödt). Прибор этот в настоящее время изготовляется фирмой Ströhlein & Co в Брауншвейге. Внешний вид прибора F. Tödt'a изображен на рис. 1. На этом рисунке A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6 — стеклянные сосуды с индикаторными растворами различных индикаторов, укрепленные на деревянной стойке. В нижней части эти сосуды снабжены кранами. *B*—фарфоровая белая пластинка с 12 углублениями. C_1 и C_2—два стеклянных шприца. Работа с прибором F. Tödt'a производится следующим образом: сперва

[1]) И. Кухаренко и Б. Савинов. „Методы определения концентрации водородных ионов и их применение в сахарной промышленности“. Издание Украинского научно-исследовательского института сахарной промышленности. Киев, 1928 г., стр. 147.

в углубление фарфоровой пластинки приливают одну каплю соответствующего индикатора; затем при помощи стекляного шприца берут исследуемую жидкость и 2—6 капель ее прибавляют в то же углубление фарфоровой пластинки. Полученную окраску непосредственно сравнивают со стандартной цветной шкалой, разработанной автором, и определяют значение pH исследуемой жидкости с точностью до 0,2. Время, потребное для производства определения, согласно сведениям фирмы, равняется нескольким секундам.

Та же фирма изготовляет и другую модификацию прибора F. Tödt'a —так называемый переносной производственный прибор F. Tödt'a для колориметрического определения значений pH капельным методом. В основу конструкции этого прибора положен совершенно аналогичный принцип; разница заключается лишь в деталях оборудования. Переносной прибор F. Tödt'a (рис. 2) состоит из ящика с размерами $21 \times 17 \times 12$ см., в котором находятся: две фарфоровые пластинки с 12 углублениями каждая, четыре склянки с индикаторными растворами, снабженные капельным приспособлением, и две капельных пипетки для исследуемой жидкости. Кроме того, к каждому ящику

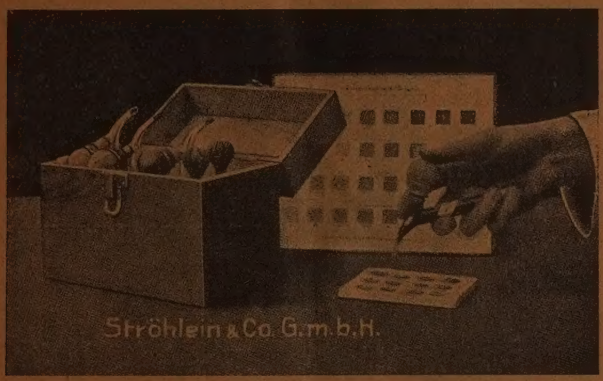


Рис. 2.

прилагается стандартная цветная шкала F. Tödt'a для соответствующих индикаторов. Техника определения значений pH при помощи этого прибора совершенно аналогична описанной выше.

Переходим теперь к описанию следующего оригинального и компактного прибора для колориметрического определения значений pH—колориметра P. Wulff'a[1]) (Folien-Kolorimeter nach Wulff). Основной частью этого прибора является набор индикаторных листочков для различных индикаторов. Листочки делаются из прозрачной мембраны, в которой находится индикатор в адсорбированном состоянии. При этом индикатор диффундирует в окружающий раствор более медленно, чем водородные и гидроксильные ионы в мембрану. Благодаря этому листочек мембраны при погружении в исследуемую жидкость в скором времени окрашивается в оттенок, свойственный данному индикатору при данном значении pH исследуемой жидкости. Ввиду прозрачности самого листочка мембраны, получаемый оттенок окраски индикатора

[1]) Описание колориметра P. Wulff'a находится в следующих источниках: 1) Dr. Rapp. Die Verwendungsmöglichkeiten des Folien-Kolorimeters mit Indikator-Folien nach Wulff zur pH-Bestimmung in der pharmazeutischen Praxis. Pharmazeutische Zeitung, 1928, № 16. 2) P. Wulff. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit indikatorhaltigen Kolloidschichten. Kolloid-Zeitschrift, 1926, Bd. XL, Heft 4. 3) L. Pollak. Ein einfaches und billiges Schnellverfahren zur Messung der Wasserstoffionen-Konzentration pH. Der Gerber, 1928, № 1282. 4) Каталог Glasbläserei des Instituts für Gärungsgewerbe. Berlin. 5) Каталог фирмы F. & M. Lautenschläger. München.

ничем не замаскировывается и может быть непосредственно сравнен с цветным стандартом. Применение индикаторных листочков P. Wulff'a, кроме того, дает возможность определять реакцию коллоидных и мутных растворов, так как в мембрану диффундируют только целиком растворенные или находящиеся в высшей степени дисперсности вещества. В этом заключается большое преимущество прибора P. Wulff'a.

Отдельные части фолиенколориметра P. Wulff'a видны из приводимого при сем рисунка 3. Прибор состоит из небольшого футляра карманного формата, в котором находятся следующие предметы: стеклянная ванночка для исследуемой жидкости, пипетка для наливания жидкости в ванночку, набор индикаторных листочков в специальной коробочке, пинцет для вынимания и погружения листочков, набор цветных таблиц для различных индикаторов в виде стеклянных линеек, песочные часы на 1 минуту.

Определение значения pH какой либо жидкости при помощи прибора P. Wulff'a состоит из следующих операций. В стеклянную ванночку нали-

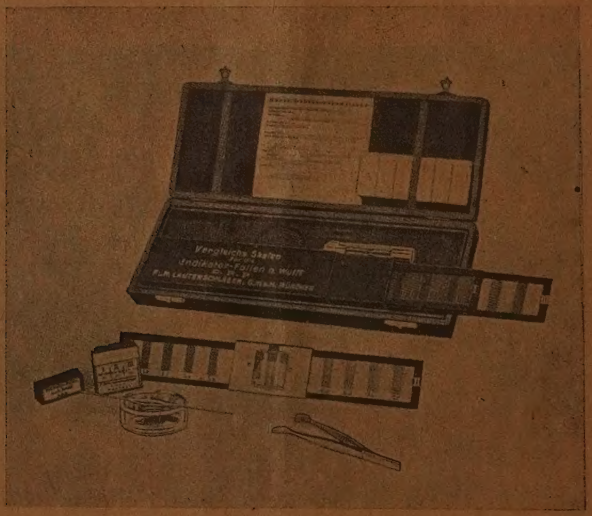


Рис. 3.

вается испытываемая жидкость после двухкратного споласкивания ванночки этой же жидкостью. После этого листочек соответствующего приблизительному для данной жидкости pH-интервалу индикатора берется пинцетом, погружается в ванночку и раствор помешивается. В момент погружения листочка в ванночку пускаются в ход песочные часы. Листочек оставляется в ванночке с раствором втечение ровно одной минуты, после чего быстро вынимается, споласкивается дестиллированной водой и высушивается кусочком фильтровальной бумаги. Для сравнения полученной окраски листочка с цветной шкалой, листочек зажимают в специальную рамку, которая видна на рисунке. Рамка устроена таким образом, что может скользить вдоль стеклянных линеек, что позволяет сравнивать тон полученной окраски с нанесенной на стеклянной линейке стандартной цветной шкалой. Искомые значения pH отмечены на линейках.

Колориметр P. Wulff'a оказался очень полезным при исследовании коллоидных и мутных растворов и при необходимости оперировать с малыми количествами жидкости. Основным недостатком прибора в наших условиях является тот факт, что каждый листочек используется только один раз и для массовых определений необходимо иметь большой запас индикаторных листочков.

Описывая в упомянутой выше монографии различные модификации колориметрического метода определения значений pH, мы уже упоминали вскользь о приборе, предложенном проф. М. С. Философовым (заявочное свидетельство 17806). В настоящее время мы имеем возможность привести подробное описание этого прибора. Устройство его изображено на рис. 4. Он состоит из рамы, внутри которой на осях *A* и *B* насажены ролики *a*, a_1, *b*, b_1, и т. д. На эти ролики намотаны хлопчатобумажные нити. Последние смочены в растворе соответствующего индикатора и затем высушены. Нити наматываются на ролики в порядке изменения значений pH, которые зафиксированы на белых пластинках *C*.

Работа с прибором проф. М. С. Философова производится следующим образом. Для определения значения pH какого либо раствора погру-

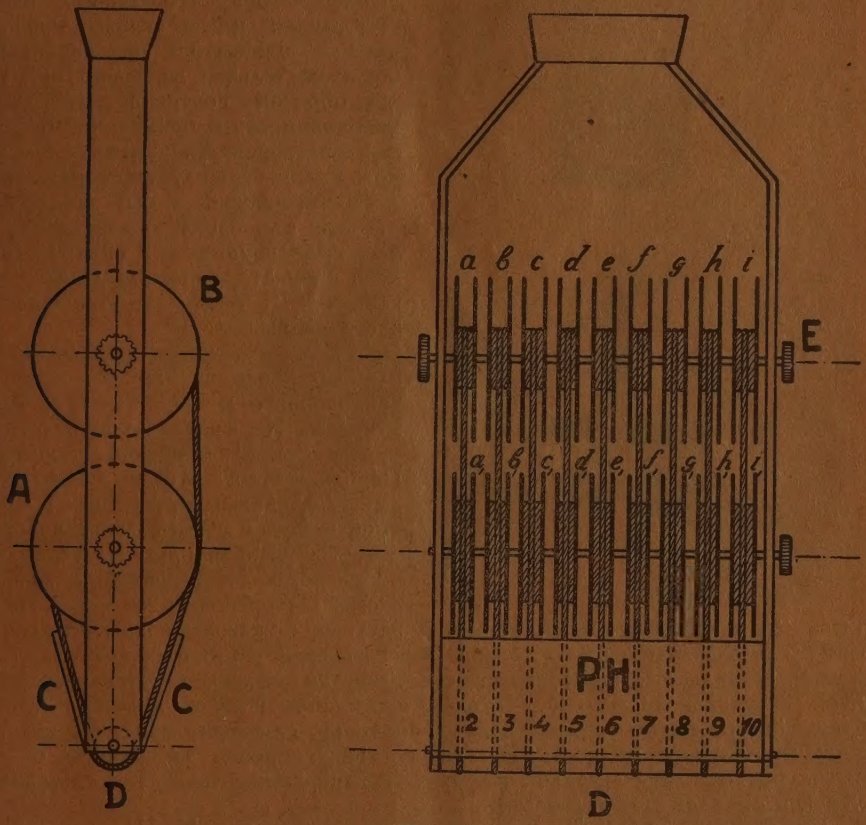


Рис. 4.

жают в него прибор так, чтобы смочить только валик *D*. Когда прибор вынут из раствора обратно, по окраске участков нитей на валике *D* узнают искомое значение pH. Чтобы приготовить прибор к следующему определению, достаточно только слегка повернуть ручку *E* и на валик *D* снова попадут свежие участки нитей с роликов a_1, b_1 и т. д. Использованные же участки нитей будут постепенно навиваться на верхние ролики *a*, *b* и т. д.

Для точного определения значений pH окрашенных растворов предложен и употребляется целый ряд компараторов различных конструкций. Часть этих компараторов описана в упоминаемой выше монографии. Ниже мы приводим некоторые новые сведения об этих приборах.

Между прочим, необходимо отметить, что наиболее простой тип компаратора изготовляется в пределах СССР Трестом точной механики и выпускается на рынок под названием прибора Michaelis'a. Последний до чрезвычайности примитивен и состоит из небольшой деревянной коробки с отверстиями для вставки пробирок и для наблюдений. К прибору прилагаются цветные буферные шкалы в запаянных пробирках. К сожалению, буферные шкалы составлены для нитрофенолов—индикаторов, чрезвычайно неудобных для определения значений pH сахарных продуктов в силу мало резкого перехода окраски.

К приборам, основанным на принципе компарации Walpole, необходимо также отнести компаратор, изготовляемый фирмой F. Hellige & Co (Freiburg im Breisgau). Существенным отличием компаратора Hellige является употребление специальных дисков, в которые вставлены цветные стеклышки, имитирующие окраску данного индикатора при различных последовательных значениях pH. Таким образом совершенно отпадает необходимость в применении буферных растворов. Для каждого отдельного индикатора служит специальный диск, вмещающий в себя до десяти цветных стеклышек, образующих последовательную шкалу окрасок данного индикатора при различных значениях pH в пределах pH-интервала этого индикатора.

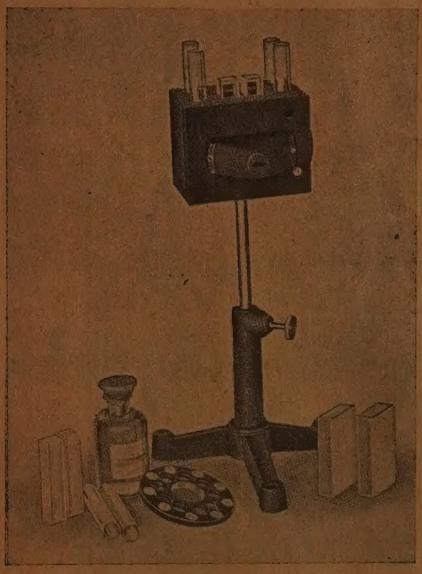


Рис. 5.

Все устройство компаратора, изображенного на рис. 5, чрезвычайно просто и заключается в следующем. На специальном штативе укреплена алюминиевая коробка. Передняя стенка этой коробки снабжена зрительным отверстием и призмой и может открываться, поворачиваясь на шарнирах. Внутрь коробки вставляется цветной диск требуемого индикатора и может вращаться там таким образом, что каждое из цветных стеклышек совпадает поочередно с одной половиной поля зрения. Испытываемый раствор наливается в две кюветки, вставляемые в коробку сверху. Кюветки сделаны из отдельных пластинок специального толстого стекла, склеенных кислотоупорным клеем. Сбоку кюветок видны градуированные пробирки, служащие для отмеривания порции исследуемой жидкости. В заднюю стенку коробки вставляется белое или голубое молочное стекло. На рис. 5 изображены также все составные части компаратора в отдельности.

Определение значений pH при помощи компаратора Hellige производится следующим образом. В кюветки наливаются отмеренные пробирками одинаковые порции исследуемой жидкости. В правую кюветку добавляется определенное количество раствора соответствующего индикатора. Левая кюветка, с которой при наблюдении через отверстие совпадает цветное стеклышко диска, остается без индикатора. Вращением диска устанавливается одинаковое окрашивание обоих половин поля зрения. Соответствующее этому значение pH читается через видное на рис. 5 боковое отверстие на передней стенке коробки компаратора.

Описанный компаратор Hellige очень прост и удобен в работе. Необходимо только следить за тем, чтобы индикаторный раствор добавлялся

в одну из кюветок точно в той пропорции, которая указана на футляре каждого диска. Обычная точность компаратора 0,2 pH. В случае, если окраска исследуемой жидкости лежит между двумя последовательными окрасками стеклышек диска, то берется промежуточное значение pH между значениями, соответствующими данным стеклышкам. Ввиду того, что в приборе Hellige сохранен принцип компарации и собственная окраска жидкости в обоих половинах поля зрения оптически суммируется с окраской индикатора, при помощи компаратора можно с большой точностью определять значения pH окрашенных жидкостей.

Фирма F. Hellige & Co за последнее время выпустила еще две разновидности своего компаратора: так называемую карманную модель компаратора и микрокомпаратор для малых количеств исследуемой жидкости. Карманная модель компаратора Hellige, изображенная на рис. 6, представляет из себя тот же прибор, но в еще более упрощенном и портативном виде. Склянка с индикаторным раствором и измерительная пипетка помещаются также внутрь коробки компаратора. Микрокомпаратор Hellige изображен на рис. 7. Он служит для определения значений pH в малых количествах жидкости (1—2 кб. см.). Исследуемая

Рис. 6.

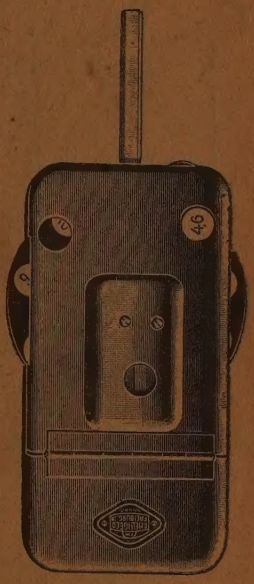


Рис. 7.

жидкость в микрокомпараторе помещается в специальные узкие стеклянные трубки.

При описании компараторов Hellige необходимо отметить, что основным отличием этих приборов является замена цветных буферных шкал искусственными цветными стандартами—стеклышками, имитирующими гамму окрасок буферной шкалы. Подобная замена может быть целесообразна лишь только в случае исключительно тщательного изготовления цветных стеклышек и их долгой устойчивости. Практика показывает, что большинство искусственно приготовляемых цветных стандартов не являются вполне идеальными и не обеспечивают достаточной точности определений. В особенности это в сильной степени относится к цветным картам (таблицам).

Нам кажется, что в наших условиях, когда обнаружилась малая пригодность предложенных цветных карт, гораздо целесообразнее пользоваться стандартными шкалами буферных растворов, не боясь некоторой кропотливости их приготовления. Выше мы отмечали крайнюю примитивность существующих в нашем распоряжении приборов для этой цели. Однако является вполне возможным ввести в них известные усовершенствования. Автор настоящего

очерка предложил систему компаратора, которая, по сравнению с существующими у нас и заграницей, должна дать такие преимущества:

1) уменьшить время, потребное для каждого определения значений pH путем возможности осуществлять быстрый отсчет показаний;

2) предохранить пробирки с буферными растворами от возможных повреждений при производстве определений, при хранении, пересылке и т. д.;

3) предохранить пробирки с буферными растворами от разлагающего действия света и тем самым увеличить продолжительность службы буферной смеси;

4) осуществить компактность и простоту самого прибора и несложность манипулирования с ним.

Сущность предлагаемого компаратора (заявочное свидетельство 42673) заключается в следующем: компаратор состоит из трех частей — наблюдательной коробки на литой стойке, осветительного прибора и серии эбонитовых дисков, которые могут насаживаться на ось между наблюдательной коробкой и осветительным прибором и легко приводятся во вращение. Пробирки с буферными растворами, составляющие цветную стандартную шкалу, вставляются в диск. Таким образом, для каждого индикатора можно иметь совершенно отдельный диск с находящимся в нем комплектом пробирок, образующим цветную шкалу. Диски легко снимаются и надеваются на ось компаратора, а в отсутствии в них надобности хранятся в специальном ящике без доступа света. Определение значений pH осуществляется простым вращением диска и подбором одинакового оттенка окраски индикатора. Отсчет показаний производится через небольшое зрительное отверстие, находящееся в наблюдательной коробке.

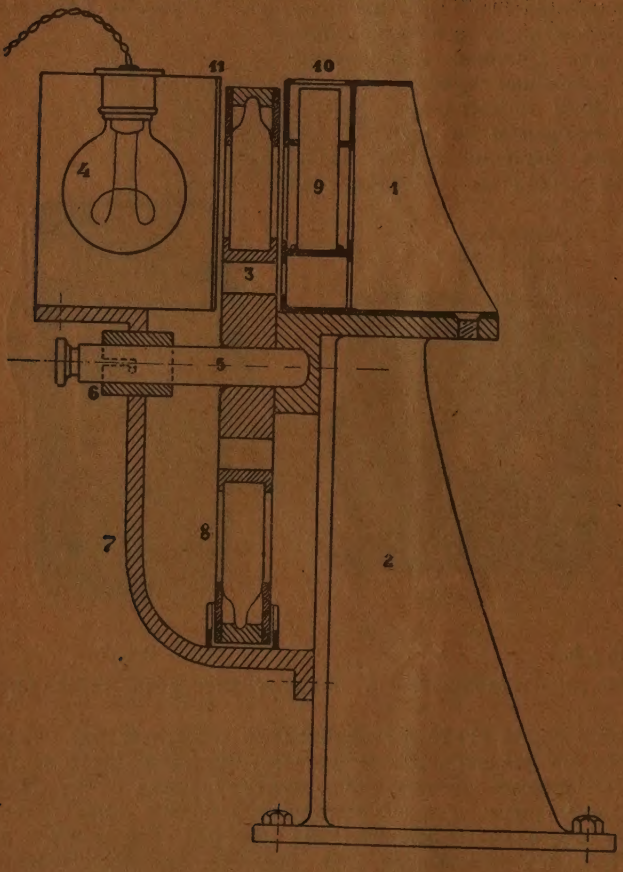


Рис. 8.

Детали устройства компаратора видны из рис. 8 и 9. Рис. 8 изображает боковой разрез всего прибора. Экспликация к этому рисунку следующая: 1—наблюдательная коробка, 2—литая стойка под наблюдательную коробку, 3—диск с набором пробирок буферных смесей, 4—осветительная коробка, 5—ось вращения диска, 7—кронштейн для поддержки осветительной

коробки и оси вращения, 8—сквозные отверстия в диске для прохождения света через пробирки, 9—три стационарных пробирки для исследуемого раствора, вставляемые в наблюдательную коробку, 10—отверстие для вставки пробирок 9 в наблюдательную коробку (задвигается после вставки пробирок специальной заслонкой для того, чтобы не проникал свет), 11—молочное стекло, через которое проходит свет от лампы, находящейся в осветительной коробке. На рис. 9 изображен вид диска в плане. Диаметр диска 240 мм., толщина 24 мм. Материалом может служить эбонит, алюминий и проч. В диске просверлено 16 цилиндрических отверстий 12, диаметром 17 мм., в которые вставляются поочередно 8 запаянных стеклянных пробирок с цветной шкалой буферных растворов с последовательными значениями pH и 8 пробирок с дестиллированной водой. Каждой пробирке соответствует сквозное отверстие 13 для наблюдения окраски. Внизу каждой пробирки с буферным раствором находится круглое отверстие 14 со вставленным в него стеклышком, на котором зафиксировано значение pH этой буферной смеси. Пробирки свободно вставляются в отверстие 12 и закрепляются там при помощи резиновых пробок. Кроме того, весь ободок диска после вставки пробирок скрепляется лентой листовой меди на двух винтах. На том же рис. 9 наверху изображен передний вид наблюдательной коробки 1. На этом рисунке 15—наблюдательное отверстие и 14—отверстие для отсчета показаний.

Рис. 9.

Работа с предлагаемым компаратором состоит в следующем. Если необходимо определить значение pH какого либо окрашенного раствора, наливают по 10 кб. см. этого раствора в 3 стационарные пробирки, находящиеся в наблюдательной коробке. В центральную пробирку добавляется индикатор. Затем берется диск, содержащий цветную буферную шкалу данного индикатора и насаживается на валик 5. Зажигается источник света. Вращением диска устанавливается одинаковая окраска в двух отверстиях наблюдательной коробки—центральном и правом или в центральном и левом. Соответственно с этим нижнее круглое правое или левое отверстие покажет значение pH с точностью до 0,2. Если же окраска в центральном отверстии окажется промежуточной между окраской в правом и левом отверстиях, то берется среднее значение pH.

Из новейших приборов для колориметрического определения значений pH безбуферным методом необходимо отметить двухклинный колориметр Bjerrum-Arrhenius'a (Doppelkeil-Kolorimeter nach Bjerrum-Arrhenius). Этот прибор изготовляется фирмой F. & M. Lautenschläger

в Мюнхене. Устройство двухклинного колориметра видно из рисунка 10. В качестве цветного стандарта служит стеклянная ванна, разделенная диагональной перегородкой на две клинообразных камеры. В каждую из этих камер наливается по 85 кб. см. дестиллированной воды и 2 кб. см. раствора индикатора. После этого в левую („кислую“) камеру прибавляется 10 капель $^{H}/_{10}$ соляной кислоты и в правую („щелочную“)—столько же $^{H}/_{10}$ едкого натрия. При рассматривании ванны на свет мы видим, таким образом, постепенный переход от щелочной до кислой окраски данного индикатора.

Рис. 10.

Приготовленная описанным выше способом ванна ставится на специальный столик, на котором находится шкала для данного индикатора, указывающая, какое значение pH соответствует любому участку длины ванны. Вдоль столика движется наблюдательная часть, в которую вставляются три пробирки: первая с 5 кб. см. исследуемой жидкости и 0,3 кб. см. раствора индикатора, вторая с дестиллированной водой и третья с 4 кб. см. исследуемой жидкости без индикатора. Последняя пробирка расположена так, что исследуемая жидкость приходится на одном уровне с содержимым ванны и окраска ее при определении примешивается к комплексной окраске индикатора в ванне. Сзади столика устанавливается специальный осветительный прибор. В качестве индикаторов употребляют сульфонфталеины Clark'a и Lubs'a, а также и некоторые другие. Рецепты приготовления индикаторных растворов и цветных шкал в двухклинной ванне приводятся в специальной таблице, которую мы здесь, однако, за недостатком места не помещаем.

Рис. 11.

Определения значений pH производят путем передвижения наблюдательной части двухклинного колориметра вдоль ванны и шкалы. Поле зрения разделено на две части по вертикали. Когда обе половины поля зрения имеют одинаковый оттенок окраски, указатель, имеющийся на подвижной части колориметра совпадает с искомым значением pH на шкале. Раствор, наполняющий ванну, не должен оставаться в ней дольше трех суток.

Фирма F. Hellige & Co внесла упрощение в описанный выше колориметр и выпустила свой прибор под названием колориметра Anselm'a,

изображенный на рис. 11, являющийся в сущности упрощенной модификацией двухклинного колориметра и не нуждающийся в описании, так как устройство его основано на таком же самом принципе иясно видно из прилагаемого рисунка.

В настоящем кратком очерке нами перечислены только главнейшие из предложенных за последнее время различных модификаций колориметрического метода определения концентрации водородных ионов. На самом же деле количество этих модификаций значительно больше; некоторые из них, правда, преследуют настолько специальные цели, что для сахаротехников лишены большого интереса, другие же лишь слишком поверхностно описаны и не могут быть приведены здесь. Дальнейшую информацию о новостях и области предметов оборудования сахарозаводских лабораторий необходимо считать полезной, так как это дает возможность нашим химикам более вооруженно подойти к выбору соответствующего метода анализа, что особенно важно при намечающейся в настоящее время тенденции к переходу к новым приемам химико-технического контроля.

New Methods of Colorimetric pH Determination.

by B. G. Savinov, Engineer.

Summary.

The author gives a short description of the new colorimetrical methods for pH determination:

1. Tödt's spotting apparatus.
2. Wulff's colorimeter.
3. Phylosofov's apparatus.
4. Different systems of Helligе's comparator.
5. Savinov's comparator with buffer standards.
6. Bjerrum-Arrhenius' double wedge colorimeter.
7. Anselm's colorimeter.

The properties of the comparator devised by the author are:

1. Reduction of time required for making determination due to speed of operation.
2. Breakage-prevention of buffer tubes while operating storing, transporting etc.
3. Prevention of test-tubes with buffer solutions from the destructive influence of light and thanks to which durability of use of same.
4. Compactness of construction and ease in handling.

(Получена редакцией 20 марта 1929 г.)

Об анализе извести.

Инж.-хим. К. Долгов.

Отсутствие стандартного метода определения свободной окиси кальция в извести приводит в лабораторной практике различных производств к применению разнообразных методов анализа. Наиболее распространенные методы определения CaO в извести можно разбить на три (3) группы:

1. Методы определения CaO в известковом молоке, полученном гашением больших количеств испытуемой извести, то-есть при неполном ее растворении.

2. Методы определения CaO в известковой воде, полученной полным растворением взятой навески извести.

3. Методы определения CaO в сахарате кальция, полученном обработкой извести раствором сахара.

Почти все эти методы основаны на решении аналитической задачи: определение CaO и $CaCO_3$ при их совместном присутствии в извести. Однако, такое решение задачи в применении к анализу технических известей не всегда оказывается правильным и влечет за собой, наряду с большой затратой времени, получение сильно колеблющихся результатов. С целью применения для анализа технических известей метода наиболее точного, быстрого и удобовыполнимого в заводских лабораториях и была предпринята мной настоящая работа, в которой, помимо проверки указанных методов, было решено выбрать из них и по возможности упростить наиболее отвечающий требованиям технического анализа. Для работы было взято 6 образцов технической извести с различным содержанием свободной CaO и 1 образец извести, изготовленной из химически-чистого карбоната кальция—Мерка. Для более полной характеристики отобранных и измельченных известей я воспользовался методом весового анализа. Чтобы возможно ближе подойти к условиям некоторых объемно-аналитических определений в извести, для растворения последней был применен раствор 1н HCl. По отделении и промывании нерастворимого осадка, в фильтрате обычно принятыми методами было определено содержание кремнекислоты, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, CaO, MgO и SO_3. Определения углекислоты (по Фрезениусу—Классену) и потери при прокаливании производились в отдельных навесках извести. Все определения двойные и результаты их следующие:

Таблица 1.

ОБРАЗЦЫ №№	Технические извести						Химич. чист.
	1	2	3	4	5	6	7
Нерастворимых веществ в 1н соляной кислоте	2,04	2,29	1,84	0,17	0,78	0,07	—
Кремнекислоты	1,72	1,51	1,56	1,43	0,52	0,10	—
Окисей железа и алюминия	1,22	1,23	1,13	0,92	0,36	0,07	—
Окиси кальция	72,07	77,73	83,07	87,98	88,11	94,58	98,75
Окиси магния	0,34	0,46	0,42	0,50	1,15	1,72	Следы
Потери при прокаливании	22,72	17,06	12,25	9,28	9,25	3,79	Неопред.
Углекислоты	11,04	7,09	2,18	5,48	1,79	0,84	0,72
Серного ангидрида	0,81	0,78	0,57	0,30	0,45	0,14	—

Как видно из этой таблицы, содержание свободной CaO в образце № 7 может быть легко найдено, вычитая связанное углекислотой количество CaO

из общего ее содержания в извести. Можно полагать, что и в технической извести присутствующая углекислота, а равно и SO_3—связаны исключительно с CaO, вычитая количество которой из общего содержания CaO, можно получить значения для свободной CaO, приведенные в сводной таблице.

I.

К алкалиметрическим методам определения CaO в известковом молоке относятся:

Метод Дегенера [1])
„ Лунге [2])
„ Винклера [3])
„ Тредвелля [4])
„ приведенный в Chemiker Kalender за 1927 г.

Определение CaO по этим методам основано на медленном титровании кислотой в присутствии индикатора, суспенза, содержащего наряду с CaO и карбонат кальция.

Такой метод определения CaO в извести Лунге [5]) признает достаточно точным, а сообщение же подобного метода в Chemiker Kalender, как будто указывает на безоговорочную пригодность этого метода. Между тем при анализе технических известей, согласно перечисленных методов, очень часто возникают затруднения,—главное из них—в определении конца титрования. Дело в том, что при титровании суспенза некоторых известей в присутствии фенолфталеина, исчезающее, после прибавления (по каплям) некоторого количества кислоты, окрашивание вновь появляется. Дальнейшее же добавление кислоты снова вызывает временное обесцвечивание жидкости. Полное обесцвечивание жидкости, окрашенной под конец титрования в слаборозовый цвет, достигается многократным добавлением кислоты. Когда закончить титрование суспенза, продолжающего еще окрашиваться, в лабораторной практике, благодаря отсутствию в литературе ясного указания, определяется различно. Так, например: одни считают концом титрования—первое, наступающее обесцвечивание суспенза, другие выжидают 5 (пять) минут и, если за это время окрашивание не возникает, считают титрование законченным, хотя бы через некоторое время жидкость и окрасилась в розовый цвет.

Грассер [6]) уточняет определение конца титрования суспенза, *считая концом нейтрализации свободной CaO полное обесцвечивание титруемой жидкости.* Поставленные мной опыты показали, что применение фенацетолина в качестве индикатора, а также замена минеральной кислоты щавелевой, не устраняют указанных недостатков титрования. С целью более подробного исследования я воспользовался характерным для методов этой группы—методом Тредвелля.

Для определения CaO по этому методу я поступал следующим образом. Гасил испытуемую известь (кроме образца № 7, гасившегося прямо в колбе) в фарфоровой ступке, затем тщательно измельчал непогасившиеся частицы и смывал в полулитровую колбу. Отсюда отбирал каждый раз возможно быстро после взбалтывания две порции суспенза по 50 кб. см., помещал в две полулитровые колбы, обрабатывал прокипяченной водой и после охлаждения доводил до черты. При отборе суспенза пипетка каждый раз заблаговременно тщательно промывалась HCl, водой и, наконец, испытуемым раствором.

---

[1]) Z. d. V. f. d. Rübenzuckerindustrie. 1881, т. XXXI, ст. 358.
[2]) Проф. Лунге. Химико-технический анализ. 1906. Киев, стр. 74.
[3]) Кл. Винклер. Практич. курс объемного анализа. 1900. Москва, стр. 48.
[4]) Treadwell. Курс аналитич. химии. 1918, т. II, стр. 482.
[5]) Lunge—Berl. Chemisch—technische Untersuchungs—Methoden. 6 изд. 1910. I. 573 стр.
[6]) Грассер. Руководство для химич. лабораторий кожев. производств. 1923, стр. 92.

Разумеется, вся мерная посуда, применявшаяся в этой работе, была предварительно прокалибрирована. 50 кб. см. вновь полученного суспенза, помещенного в сухую колбу, в присутствии фенолфталеина, титровал 0,1 н HCl до полного обесцвечивания (отмечая при этом и первое обесцвечивание). При титровании скорость прибавления кислоты во всех опытах была почти одинакова и составляла в среднем—7 кб. см. в минуту. Титрование суспенза технических известей, по причине все вновь появляющегося окрашивания, несмотря на многократное добавление новых количеств кислоты, оказалось затруднительным, требующим продолжительного времени.

Чтобы не загромождать настоящей статьи цифровыми данными отдельных титрований всех известей, я привожу из них, как характерные, только некоторые. Так, например, при титровании суспенза (50 кб. см.) первое появление обесцвечивания жидкости соответствовало количеству оттитрованной CaO %:

Образцы №№	1	6	7
	53.27	75.46	97.29

Появившееся вслед за этим окрашивание жидкости технических известей заставило продлить титрование, результаты которого следующие:

	Дотитровано CaO %		
Образцы №№	1	6	7
Через 1 минуту	0.35	6.60	0
„ 2 „	0.34	1.04	0
„ 3 „	—	0.54	0
„ 4 „	0.52	1.03	0
„ 7 „	0.19	1.32	0
„ 8 „	—	0.27	0
„ 9 „	0.08	—	0
Через 37 минут	0.23	0.92	0
„ 52 „	0.14	0.55	0
„ 61 „	—	0.25	0
„ 67 „	—	0.35	0
Через сутки	0.14	0.42	0
Всего	1.99	13.29	0

Общее количество % CaO, найденное титрованием до полного обесцвечивания, составляло для:

Образца № 1	55.26
„ 6	88.75
„ 7	97.29

Отсюда видно, что при титровании суспенза образца 7 (химич. чист. CaO и $CaCO_3$) наступающее после прибавления некоторого количества кислоты обесцвечивание раствора является устойчивым даже при длительном стоянии оттитрованной жидкости. Большие колебания в результатах отдельных титрований соответственно требовали увеличения числа титрований, средние данные которых приводятся в сводной таблице. Наряду с результатами, полученными при титровании до полного обесцвечивания, в таблице указаны и средние значения для CaO, полученные по первому обесцвечиванию суспенза. Желая уменьшить ошибку за счет двукратного отбора суспенза, а также с целью увеличения скорости растворения извести мной было принято следующее видоизменение метода Тредвелля.

Для определения CaO я воспользовался в качестве растворов испытуемых известей — первоначальными растворами, изготовленными по методу Тредвелля, а в качестве кислоты—1 н соляной кислотой. Титрование

по этому способу суспенза извести образца 7 хорошо гасящейся и находящейся в мелко-раздробленном состоянии привело к получению результатов, вполне сходных с полученными по оригинальному методу. Однако, применение более концентрированной кислоты не устранило выше описанных недостатков при титровании технических известей. Из отдельных титрований можно указать для характеристики следующие:

Первое обесцвечивание жидкости соответствовало количеству оттитрованной CaO % для образца № 1 . 53.72
№ 6 . 78.73
№ 7 . 97.53

Следующая табличка характеризует дальнейшее титрование этих суспензов.

Дотитровано CaO %			
Образцы №№	1	6	7
Через 1 минуту	0.81	1.42	0
„ 2 „	0.39	0.75	0
„ 3 „	0.22	0.50	0
„ 4 „	0.21	0.42	0
„ 5 „	—	0.67	0
„ 6 „	—	0.34	0
„ 7 „	0.24	—	0
„ 9 „	—	0.53	0
„ 19 „	—	0.17	0
„ 25 „	0.37	0.10	0
„ 63 „	—	0.36	0
„ 98 „	—	0.08	0
Через 4 часа	0.41	0.25	0
„ 6 часов	0.14	0.12	0
„ сутки	0.12	0.68	0
Всего . .	2.91	6.56	0

Общее же количество CaO %, найденное титрованием до полного обесцвечивания взятых супензов, составляет для пробы:

№ 1 . . . 56.63
№ 6 . . . 84.29
№ 7 . . . 97.53

Из сводной таблицы видно, что предлагаемое упрощение метода Т р е д в е л л я наряду с экономией времени (за счет изготовления растворов) привело к получению вполне согласных с оригинальным методом результатов в определении содержания CaO в извести образца № 7, то-есть химически чистой; для технических же известей эти результаты в одних случаях более или менее сходны, в других—понижены. С целью большего упрощения определения CaO, а также исключения ошибок, как при гашении извести, так и при отборе суспенза ее путем пипетирования, мной было проведено титрование *отдельной* навески извести.

Известь в количестве 0,7 гр. обрабатывалась в эрленмейеровской колбе 50 кб. см. прокипяченной воды (после чего колба закрывалась резиновой пробкой) и сгашенная таким образом известь медленно титровалась 1 н соляной кислотой в присутствии фенолфталеина. Оказалось, что результаты отдельных титрований (до полного обесцвечивания) более сходящиеся, чем полученные по вышеизложенным методам, но что и этом случае не устраняется указанный выше недостаток титрования, а именно: для полного обесцвечивания технических известей требуется длительное время.

Как видно из сводной таблицы и при применении этого нового способа получаемые результаты оказываются сниженными, по сравнению с полученными по весовому методу, вследствие влияния углекислоты воздуха. Опыты показали, что влияние углекислоты тем больше, чем меньше взятая навеска извести и чем большее количество воды взято для ее гашения.

Так, например, в образце № 7 при гашении извести

200 кб. см. воды найдено содержание CaO . 96.84%
300 кб. см. „ „ „ „ . 96.49%

Что при этом действует именно CO_2, это видно из следующих опытов.

К оттитрованным указанным способом растворам была добавлена HCl, растворы нагревались с обратным холодильником и после охлаждения избыток HCl оттитровывался 0,5 н NaOH. Значения общего содержания CaO оказывались вполне сходными с найденными по весовому методу.

Прибавление к образцу № 7 карбоната кальция Мерка в количестве 50% не оказывало влияния на результаты определения CaO в условиях метода, тогда как прибавление химически-чистой MgO вызывало получение повышенных и, следовательно, неправильных результатов в определении CaO и кроме того замедляло титрование (до полного обесцвечивания) вследствие медленного возникновения нового окрашивания.

Предварительное кипячение загашенной навески технической извести[1]) вызывает при титровании появление первого обесцвечивания при повышенном расходе кислоты, по сравнению с непосредственным титрованием; конечный же результат титрования (полное обесцвечивание) дает сходящиеся значения для CaO, как это видно из следующей таблицы для извести образца № 1.

Таблица 2.

Навески извести после гашения 50 кб. см. воды,

Не кипятились		Предварительно кипятились	
Оттитровано CaO			
До 1-го обесцвеч.	До полного	До 1-го обесцвеч.	До полного
49,33	55,64	51,57	56,04
49,53	55,80	50,66	55,98

Отсюда очевидно, что количество дотитрованной CaO после первого обесцвечивания, *которое по аналогии титрования образца № 7 можно было бы считать моментом нейтрализации свободной CaO,* сильно превосходит содержащееся в образце № 1 количество MgO. Таким образом можно предполагать, что кроме наличия MgO степень гашения (и возможно—иные причины) обусловливают как эту разницу, так и медленное появление окраски. Чтобы выяснить это, я проделал следующий опыт. Полученная прокаливанием до постоянного веса химически чистая CaO в количестве 0,4 г. выбрасывалась в колбу, обрабатывалась холодной водой и медленно затем при взбалтывании титровалась 1 н соляной кислотой. При некотором расходе кислоты титруемая жидкость обесцветилась, осадок же в это время был слабо окрашен и продолжал интенсивнее окрашиваться, сообщая вскоре окрашивание и жидкости; следующие порции кислоты временно обесцвечивали жидкость; осадок, вначале слабо окрашенный, снова интенсивно окрашивался. Добавление к жидкости кипящей воды вызвало полное гашение оставшейся извести, после чего прибавление нового количества кислоты вызвало исчезно-

[1]) Приближение к условиям определения CaO согласно проекта стандарта НТС силик. пром. на известь (алебастр и мел). 1928 г.

вение окрашивания, которое при стоянии оттитрованной жидкости вовсе не возникало. Этот опыт позволяет сделать вывод, что для менее тщательно сгашенных известей титрование до полного обесцвечивания требует весьма длительного времени. Так как определение CaO по методу титрования отдельной навески извести хотя и приводит к уменьшению затраты времени, но наряду с этим дает и пониженные результаты, вследствие влияния CO_2 воздуха, а также качества гашения извести, то чтобы избежать этой зависимости, мной был разработан следующий комбинированный метод анализа, позволяющий точно определить CaO и $CaCO_3$ в извести втечение 1,5 часа.

Этот метод заключается в весовом определении углекислоты по Фрезениусу-Классену [1]) и объемном определении общего содержания CaO во взятой для выделения углекислоты навески извести.

Для опыта навеска извести в количестве 2,8—4,2 ссыпалась в колбу, последняя закрывалась резиновой пробкой (с двумя стеклянными трубками и капельной воронкой), соединенной с одной стороны с холодильником, с другой—с прибором для поглощения из воздуха углекислоты и втечение 5—7 минут пропускался ток воздуха для вытеснения углекислоты из колбы для разложения и из всего прибора. Прервав затем струю воздуха, в прибор включались взвешенные кали-аппарат и U-образная трубка, заполненная по краям хлористым кальцием, посредине натронной известью. Снова включался насос и при весьма медленном пропускании тока воздуха, из капельной воронки по каплям прибавлялось необходимое отмеренное количество 1 н соляной кислоты. Полное растворение извести и выделение углекислоты заканчивалось вскоре, как только раствор вскипал. По удалении пламени еще втечение 10—15 минут пропускался ток воздуха, после чего водяной насос выключался и прибор разбирался. Через 20 минут взвешиванием поглотителей определялось содержание углекислоты. Для определения содержания окиси кальция, холодильник (обычно не содержавший кислоты), пробка с трубками и воронкой тщательно промывались прокипяченой водой в колбу, служившую для растворения, полученный раствор быстро охлаждался и в нем титрованием 1 н NaOH в присутствии метилоранжа определялся избыток кислоты. В случае большого количества гидроокиси железа ($Al(OH)_3$ и кремнекислоты), образующейся при обратном титровании, нет необходимости отфильтровывать появляющийся осадок, замена метилоранжа—красным метиловым устраняет трудности в определении конца титрования. Вычитая связанное углекислотой количество окиси кальция из общего ее содержания в извести, найденного титрованием, получаются значения для свободной CaO, средние данных которых приведены в сводной таблице. Прибор для определения углекислоты проверялся по хим. чист. карбонату Мерка; точность определения CO_2—0.01%. В испытуемых известях №№ 1, 2, 3 и 4 было обнаружено незначительное количество сульфидов по поглощению H_2S пемзой, пропитанной медным купоросом.

Как видно из таблицы, решение аналитической задачи—определение CaO и $CaCO_3$ в образце № 7 (хим. чист.) этим методом приводит к быстрому получению точных, по сравнению с весовым анализом, результатов. В случае технических известей высчитанные значения для свободной CaO оказываются преувеличенными, по сравнению с данными весового анализа, за счет MgO, вступающей с HCl в реакцию. С целью объемно-аналитического определения MgO были поставлены опыты, результаты которых оказались для некоторых известей достаточно удовлетворительными. Однако, результаты не могут быть приведены сейчас, так как объемный метод определения окиси магния и солей магния, основанный на получении силиката, требует еще дополнительной разработки, что и является задачей моего дальнейшего исследования.

---

[1]) Тредвелл. Курс аналитич. химии 1918 г., т. II, стр. 318.

Однако, как это видно из данных сводной таблицы, и такое разрешение задачи при условии одновременного учета и MgO в применении к анализу взятых известей приводит к получению повышенных для свободной CaO результатов.

Изучение специальной литературы [1]) (обжиг известняков и проч.) и результаты весового анализа технических известей (наличие растворимой кремнекислоты, окисей алюминия и железа) показывают, что повышение щелочности очевидно вызвано разложением кислотой различных силикатов и алюминатов, образующихся в извести в различных количествах в зависимости от качества взятого известняка и условий его обжига. Наиболее простое доказательство в этом есть титрование портланд-цемента, продукта сильного обжига смеси известняка с глиной. Так, например, в условиях титрования отдельной навески п.-цемента было оттитровано при периодическом добавлении кислоты (почти поминутно) втечение 30 минут 21,68% CaO, втечение 84 минут—26,18%. Полное обесцвечивание раствора в этом случае требует большего времени, нежели при извести.

Присутствие легко разрушающихся кислотой различных (содержащих различные количества связанной CaO) силикатов и алюминатов в технических известях ограничивает применение предлагаемого весьма точного и быстрого метода определения $CaCO_3$ и свободной CaO, при их совместном присутствии. Эта же причина, кроме указанных выше, исключает для технических известей применение методов, основанных на титровании суспензов, содержащих как окись кальция, так и углекислый кальций с целью объемного определения свободной CaO и *особенно* $CaCO_3$ [2]).

II.

К методам определения свободной CaO, основанным на полном растворении взятой навески извести, относятся:

Метод перманганатометрии — Little и Beisler [3])
„ алкалиметрии — Procter [4])
„ иодометрии Bailar, измененный Бреслером и Сергеевым [5]).

Перманганатометрическое определение свободной CaO ведут так: из отстоявшегося прозрачного раствора, полученного растворением 1 гр. извести, отбирают 100 кб. см., подкисляют HCl, добавляют немного бромной воды, затем избыток аммиака и осаждают CaO горячим раствором щавелево-кислого аммония. Осадок щавелево-кислого кальция по растворении H_2SO_4 титруется перманганатом.

Однако, такое перманганатометрическое определение кальция (а равно и определение его по остатку титрованной $H_2C_2O_4$ [6]), наряду с длительностью оказалось при проверке и неточным, что вполне согласно и с литературными указаниями [7]).

Для более детальной проверки были избраны как наиболее быстрые методы—алкалиметрии и иодометрии. Метод алкалиметрический в том виде, как его рекомендует Проктер, заключается в следующем:

Навеска извести, не более 1 гр., гасится в хорошо закрывающейся литровой колбе горячей, тщательно прокипяченной водой и затем втечение

---

[1]) Дементьев. Научные основы техники строительных цементов. Киев, 1905 г.
Зуев. Энциклопедия свекло-сахарного производства, т. II.

[2]) Методы определения CaO, основанные на взаимодействии испытуемой извести с растворами соды (Papier-Fabrikant 1927 г., I, стр. 11), как весьма длительные, неточные и дающие колеблющиеся результаты и представляющие специальный интерес, в настоящей статье не рассматриваются.

[3]) СВ. 1900, II, стр. 319.

[4]) Procter-Paessler. Gerberei-chemische Untersuchungen. Изд. 1901, стр. 30.

[5]) Вестник Кожсиндиката 1926 г., № 8—9, 79—81 стр.

[6]) Samter. Analytische Schnellmethoden, II, изд. 1923 г., стр. 89.

[7]) Z. anal. Chemie 1927 г., т. 70, 1—22 стр.

нескольких часов время от времени хорошо перемешивается. По охлаждении раствор наполняется до черты дестиллированной водой, старательно взбалтывается и фильтруется при возможном устранении доступа воздуха. 25 кб. см. или 50 кб. см. фильтрата титруется в присутствии фенолфталеина 0,1 н соляной кислотой. Так как наличие незначительного количества нерастворенной субстанции в жидкости, подлежащей титрованию, не оказывает влияния на результаты, то можно, как указывает Проктер, фильтрацию не применять.

При проверке этого метода оказалось, что последнее заключение Проктера не совсем справедливо и что в зависимости от скорости титрования полученной, согласно методике, взмученной жидкости (которую в дальнейшем для удобства изложения называю суспензом) соляной кислотой и даже при замене щавелевой, получаются сильно колеблющиеся результаты. Так как определение CaO по методу Проктера производится в слабо щелочных растворах (0,036 н) извести и может быть проведено различно—в суспензе, фильтрате или отстое [1]), то важно было количественно выявить влияние скорости титрования и в двух последних случаях. Для этого раствор химически-чистой CaO, содержавшийся в банке, соединенной с бюреткой, как это рекомендуется при хранении баритовой щелочи, был подвергнут следующим определениям. 25 кб. см. этого раствора, помещенного в сухую колбу, титровалось в присутствии фенолфталеина 0,1 н соляной кислоты, прибавляя последнюю с обычной скоростью (так называемое непосредственно-струйное добавление). При средней затрате на одно титрование времени в 1 минуту оказалось, что результаты получаются более или менее расходящиеся между отдельными титрованиями; в среднем же содержание CaO в литре = 1.2574 гр.

При медленном же титровании того же самого объема раствора извести я получал более расходящиеся и при том сниженные результаты; в среднем содержание CaO в литре = 1,2467 гр.

При прибавлении тех же 25 кб. см. раствора извести к HCl, в количестве, почти нейтрализующем взятый объем извести, и дотитровывая уже несколькими десятыми кб. см. HCl, и таким образом значительно уменьшая влияние CO_2 воздуха, были получены вполне сходимые результаты между отдельными титрованиями; в среднем содержание CaO в литре = 1,2704 гр.

Очевидное влияние углекислоты воздуха при одной и той же поверхности раствора извести явно уменьшается при титровании больших его количеств (напр., 50 кб. см.) и результаты последних более сходящиеся, что подтверждается и работой Spengler'a и Brendell'я [2]). Предварительные опыты показали, что пользование влажными колбами ведет к получению неверных результатов и потому указанные выше и все последующие титрования производились при применении сухих колб. Как вывод из всех этих опытов, в дальнейшем для титрования как фильтрата, так и отстоя испытуемых известей применялись возможно больший объем (50 кб. см.) раствора и возможно быстрая нейтрализация его; в случае суспенза титрование производилось с одинаковой скоростью путем „непосредственного" прибавления кислоты. При определении CaO в отстоявшихся растворах я поступал следующим образом: изготовленные втечение дня растворы оставлял на ночь для остаивания; на следующий день из отстоявшейся жидкости осторожно отбирал по 50 кб. см. и быстро титровал кислотой. Если отбор отстоявшейся жидкости произведен тщательно, чтобы в пипетку не попал осадок, то результаты отдельных титрований вполне сходимые. Однако, результаты отдельных определений, как показали предварительные опыты, зависят от техники изготовления растворов. Оказалось, что менее тщательное во времени и интенсивности взбалтывание изготовляемых растворов приводит к получению пониженных для CaO результатов (при титровании отстоя). Так, например, содержание CaO"/$_0$ в отстое растворов, изготовленных при этих условиях, составляло:

[1]) Вестник Кожсиндиката. 1926, № 8—9, стр. 79.
[2]) Z. Zuckerindustrie, 1927, стр. 801.

Для образца № 6 — 87.23
„ „ „ „ — 84.62.

Кроме этого было отмечено, что известь образца № 6 гасилась в некоторых случаях даже при более или менее тщательном взбалтывании различно (во времени). Так, например, содержание $CaO^0/_0$ в отстоявшихся растворах составляло:

	I	II
Через сутки после гашения —	90.35	92.00
„ 2 суток „ „ —	93.21	92.73

Средние результаты произведенных в одинаковых условиях (при изготовлении и отстаивании растворов) определений CaO в отстое, при сравнении с таковыми, полученными при титровании суспензов, ясно показывают, как это видно из сводной таблицы, сильное уменьшение содержания CaO в образцах №№ 1, 2, 3 и 4. Это снижение есть результат вторичных процессов, происходящих после гашения извести, в растворе ее при длительном отстаивании [1]). Отделение же взвешенных веществ известковой воды, путем фильтрования оказывается недопустимым вследствие явно происходящих потерь (для всех образцов извести) от поглощения гидроокисью кальция углекислоты из воздуха. Титрование же водного суспенза известей наталкивается на ряд затруднений в отношении как скорости, так и конца (для технических известей) титрования. Чтобы нагляднее это охарактеризовать, ниже приводятся данные титрований одного и того же суспенза (обр. № 4).

Первое обесцвечивание взмученной жидкости наступало:

В титрованиях	1	2	3	4	5
При нейтрализации $CaO^0/_0$	77.53	75.98	75.98	76.72	76.47
В течение секунд	35	55	60	80	75

Возникающее вслед за этим окрашивание жидкости обесцвечивалось новым количеством HCl; при этом дотитровано $CaO^0{}_0$:

	1	2	3	4	5
После 1-го обесцв.					
Через 20 секунд	—	0.28	0.57	0.15	0.25
„ 40 „	—	—	—	—	0.15
„ 60 „	—	0.21	0.17	0.37	0.15
„ 2 минуты	0.34	0.40	0.23	0.33	0.49
„ 4 „	0.14	0.25	0.33	0.16	0.17
„ 8 „	—	—	0.35	—	0.44
„ 15 „	0.25	0.32	0.08	0.16	—
Всего	0.73	1.46	1.73	1.17	1.65

Общее количество оттитрованной $CaO^0/_0$ составляет:

1	2	3	4	5
78.26	77.44	77.71	77.89	78.12

При титровании суспенза образца № 6 исчезавшее (при средней скорости титрования) окрашивание не появлялось втечение длительного времени (15 мин.). При титровании суспенза извести № 7 исчезающее окрашивание не возобновлялось совсем.

При титровании портланд-цемента в виде суспенза, полученного согласно методики, возникают затруднения, аналогичные титрованию известей №№ 1, 2, 3 и 4, но в гораздо большей степени. Медленное титрование, как это видно из примерного титрования образца № 4, обусловило получение более высоких результатов содержания CaO, нежели обычно-струйное. Это обстоятельство на основаниии предыдущих опытов титрования суспенза можно отнести исключительно за счет разложения силикатов (и алюминатов). Приведенные в свод-

[1]) См. бура-глицериновый метод.

ной таблице средние определений получены при титровании суспенза с одинаковой скоростью до первого обесцвечивания жидкости. Из сопоставления данных титрований можно сделать заключение, что и суспенз известковой воды нельзя без погрешности, как и суспенз известкового молока, титровать ни соляной, ни щавелевой кислотами, не устранив влияния разложения примесей, главным образом силикатов.

Работы, связанные с определением свободной CaO в портланд-цементе, привели к предложению различных реактивов, в том числе и глицерина [1]), как растворителя окиси кальция.

Растворимость окиси кальция в глицерине (большая, чем в воде), основанная на образовании глицерина, послужила также основанием к применению глицерина и при анализе негашенной извести [2]).

Однако, поставленные в этом направлении опыты и полученные слишком низкие и колеблющиеся результаты заставили меня отказаться от глицерина, как растворителя извести.

Заслуживающее большого внимания при определении свободной CaO особо ценное свойство глицерина состоит еще в том, что он не вступает в реакцию со связанной, в виде силикатов и др. соединений, окисью кальция [3]).

Это обстоятельство привело меня к применению глицерина для возможного устранения влияния разложения силикатов и др. соединений в образцах извести при титровании водного их суспенза и к применению борно-глицериновой кислоты для нейтрализации свободной CaO.

Виньоном [4]) было установлено, что растворы борной кислоты после прибавления глицерина принимают ясно выраженную кислую реакцию в присутствии индикатора фенолфталеина. Это послужило Томпсону [5]), а позднее Hönig и Spitz [6]) для объемно-аналитического определения свободной борной кислоты помощью титрования, в присутствии глицерина, едкими щелочами. Йоргенс, а затем Zschimmer [7]) кроме того для этой цели указывают и баритовую воду. Впоследствии Jocobi [8]), а затем и Рупп [9]) доказали, что можно растворенные бораты (буру) титровать с достаточной точностью и прямо (без выделения в свободном виде борной кислоты) нормальной щелочью после прибавления глицерина или маннита. Позже Тананаев и Цукерман [10]) указали на возможность производить титрование не только приливанием NaOH к буре-глицерину, но и наоборот, приливанием чистой буры к NaOH, смешанному с глицерином. Все эти исследования оставляют открытым вопрос о применении для целей определения буры—раствора извести и тем более определение свободной CaO в извести помощью буры в присутствии глицерина.

Взаимодействие между бурой и глицерином происходит [11]) по следующим уравнениям:

$$Na_2B_4O_7 \;\; 10 \;\; H_2O + 2C_3H_5 \;\; (OH)_3 = 2 \;\; NaC_3H_5OHBO_3 + 2H_3BO_3 + 9H_2O \text{ и}$$

$$Na_2B_4O_7 \;\; 10 \;\; H_2O + 4C_3H_5 \;\; (OH)_3 = 2 \;\; NaC_3H_5OHBO_3 + 2(HC_3H_5OHBO_3) + 13 \;\; H_2O$$

—то есть в зависимости от количества глицерина, действующего на буру, возникает свободная борная кислота или глицерино-борная кислота. Глицерино-борная кислота, как значительно более крепкая, чем борная кислота и в про-

---

1) Z. f. angew. Chemie. 1903, 20. 21, 483, 463 стр.
2) Chem. News. 1903, 87, 109 стр.
3) Tonindustrie—Zeitung 1928. № 65. 1318—21 стр.
4) Ann. de Chem. et de Phys. 1874. (5)2, 433 стр.
5) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 12, 432 стр.
6) Z. f. angew. Chemie 1896, 549 стр.
7) Chem.-Zeit. 1901, 67 стр.
8) Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 91 стр.
9) Chem. Zeit. 1907, 97 стр.
10) Журнал Рус. Физ.-Хим. О-ва. 1909, XLI. стр. 1469.
11) Deite u. Kellner. Das Glyzerin. 1923, 458 стр.

тивоположность последней титруется едкой щелочью в присутствии фенолфталеина.

Чтобы выяснить пригодность для целей титрования буры извести мной были произведены следующие опыты.

К 15 кб. см. безводного глицерина Кальбаума, нейтрализованного до слабо-розового окрашивания известковой водой или NaOH в присутствии фенолфталеина, добавлялся определенный объем чистой буры, которая затем быстро (при взбалтывании) оттитровывалась раствором химически-чистой окиси кальция. Результаты этих титрований были вполне сходны с полученными при титровании буры соляной кислотой. Поставленные опыты титрования известковой воды раствором буры, в присутствии глицерина (при возможном устранении влияния CO_2) привели к достаточно положительным результатам и позволили мне провести определение свободной CaO в растворах иссследуемых образцов извести. Приготовленные, как и в случае метода Проктера, гашением 1 гр. извести кипящей водой, последующим взбалтыванием и доведением по охлаждении до черты—суспендированные растворы я титровал следующим образом. В колбу прибавлялось 30 кб. см. глицерина (не разбавленного водой) и после нейтрализации его до слабо-розового окрашивания известковой водой или NaOH, прибавлялось [1]) 50 кб. см. суспенза и последний быстро титровался 0,1 н бурой до первого обесцвечивания. Результаты отдельных титрований и определений получались вполне сходящиеся, но несколько сниженные, по сравнению с полученными по методу Проктера (при титровании суспенза).

Чтобы выявить влияние $CaCO_3$ и MgO, был изготовлен ряд растворов испытуемых известей, при добавлении различных количеств как карбоната кальция, так и окиси магния. Оказалось, что карбонат кальция, а также окись магния практически не влияют на определение содержания свободной CaO.

Так например, в образце № 5 при содержании в одном литре:

Извести — 0.8794 г.	найдено CaO%	в суспензе	— 83.58
и $CaCO_3$ — 0.5435 г.	„ „	в отстое	— 83.31
Извести — 0.8971 г.	„ „	в суспензе	— 83.12
и MgO — 0.1033 г.	„ „	в отстое	— 82.33

При титровании суспенза портланд-цемента, замедляющем разложение силикатов и алюминатов извести, влияние глицерина оказывается достаточно заметным. Определение окиси кальция в отстоявшихся растворах, изготовленных по предыдущему, дало для образцов извести №№ 1, 2, 3 и 4, как это видно из сводной таблицы, пониженное содержание CaO по сравнению с найденным в суспензе. Изучение работ, связанных с теориями твердения гидравлических цементов [2]) показывает, что уменьшение содержания окиси кальция в известковой воде образцов №№ 1, 2, 3 и 4 при отстаивании можно целиком отнести за счет вторичных процессов образования новых (отличных от получившихся при обжиге) соединений окиси кальция и кроме того вследствие адсорбционных явлений.

Еще Вика в 1820 году показал, что глинозем, взболтанный с определенным объемом известковой воды, по истечении некоторого времени частично извлекает из последней CaO; прибавленный же кремнезем поглощает всю известь. По Лешателье, если к раствору, полученному обработкой большим количеством воды алюмината извести, прибавить известковой воды, то происходит быстрое выделение кристаллического водного алюмината извести, имеющего состав $4CaO.Al_2O_3.12\ H_2O$. По исследованиям Кандло и Девиля гипс с алюминатами извести образует особое соединение сульфоалюминат извести, состава $3CaO.Al_2O_3 3\ CaO_4\ .28{,}5\ H_2O$. По новейшим иссле-

[1]) В случае отстоя извести, к глицерину прибавлялось почти все потребное для нейтрализации количество буры, затем 50 кб. см. отстоя и быстро оттитровывалась бурой до обесцвечивания.

[2]) Дементьев. Научные основы техники строительных материалов. Киев, 1905 г.

дованиям Schaw и Moe Intire[1]) гидроокись кальция, реагируя с Al_2O_3 и Fe_2O_3 для образования $3CaO\ Al_2O_3$ и $3CaO\ Fe_2O_3$, при дальнейших реакциях с $CaSO_4$ образует $3\ CaO\ Al_2O_3.3CaSO_4.33\ H_2O$ и $3\ CaO\ Fe_2O_3.3CaSO_4н\ H_2O$.

Изложенное выше показывает, что наряду с образованием новых соединений CaO и чисто адсорбционные явления, происходящие при отстаивании, обусловливают понижение содержания CaO в отстоявшихся растворах извести и делают непригодным этот прием анализа, как в методе Проктера, так и в бура-глицериновом.

Что же касается титрования суспенза, то предлагаемый мною бура-глицериновый метод заслуживает предпочтения перед методом Проктера как более точный, дающий устойчивые результаты, если при определении CaO применять чистые глицерин и буру и определение вести при возможно максимальном устранении влияния углекислоты. Этот метод приложим к определению свободной CaO в сахарате кальция, однако это наталкивается на затруднение, заключающееся в малой растворимости буры. Здесь уместно заметить, что и раствор сахара, если его взять в концентрированном виде, тоже может служить целям титрования, как сахарата кальция раствором буры, так и наоборот; однако, опыты в этом направлении требуют детальной проработки.

Метод иодометрический в том виде как он предложен Bailar,[2]) вкратце заключается в следующем: к одному грамму извести, обработанному 500 кб. см. кипящей воды, прибавляют избыток раствора иода (45,27 г.—на литр), смеси дают постоять 30 минут и титруют избыток иода гипосульфитом в присутствии крахмала. Видоизменение же Бреслером и Сергеевым этого метода заключается в обработке 25 кб. см. отстоявшейся жидкости (полученной растворением 1 гр. извести в литре воды) 20 кб. см. 0,1 н раствора иода, избыток которого после 30 мин. стояния оттитровывается гипосульфитом. Иодометрическое определение CaO в этом случае не может быть точным, ибо при взаимодействии иода с гидроокисью кальция и водою при обыкновенной температуре, как показывают опыты Lunge и Scheuch[3]) наряду с CaI_2 и $Ca(IO_3)_2$ образуется также гипоиодид с содержанием 14,7% деятельного иода, который будет окисляюще действовать на гипосульфит при обратном титровании. Кроме этого, как это видно из предыдущих моих опытов, работа с такими слабо-щелочными растворами извести, как 0,036 н, приводит к целому ряду погрешностей при медленном, не исключающем влияния углекислоты, взаимодействии CaO с кислотой. Добавление 20 кб. см. раствора иода к 25 кб. см. раствора извести (как это советуют Бреслер и Сергеев) может быть в лабораторной практике проще всего осуществлено путем пипетирования, на что, как указывают мои опыты, при самом быстром выполнении требуется не менее полутора минут с момента приливания раствора извести. Как этого и следует ожидать, результаты содержания CaO в исследуемых растворах сильно снижены (см. сводную таблицу) вследствие образования карбоната кальция. Образование карбоната кальция легко можно наблюдать вскоре после добавления 25 кб. см. известковой воды в колбу; по истечении 1 мин. отчетливо можно видеть на поверхности жидкости плавающую пленку карбоната, который при прибавлении иодного раствора остается без изменения. При быстром же прибавлении соляной кислоты образовавшийся карбонат может разрушаться. Замена пипетки—бюреткой, вводя новые трудности вследствие наполнения, отсчета и т. д. хотя и уменьшает ошибку (так как ускорено добавление иода) при определении свободной CaO, но все же дает сильно сниженные результаты (см. сводную таблицу),

[1]) Ind. and Eng. Chemistry 1928. 20. № 3, стр. 319.
[2]) Ind. and Eng. Chemistry 1926. 18, стр. 389.
[3]) Berichte Deut. Chem. Gesel. 1882. 15, стр. 1883—88.

вследствие чего и метод определения не может быть рекомендуем. Кроме этого следует отметить, что согласно поставленным опытам с иодометрическим определением в растворе химически чистой CaO—результаты определения свободной CaO зависят также от времени взаимодействия растворов иода и извести. Так, например, оттитрованный почти тотчас же, после прибавления иода, раствор показывал незначительное количество свободной CaO; через 15 мин.—содержание CaO, то-есть взаимодействие ее с иодом увеличивалось, через 30 мин.—оставалось почти то же содержание CaO и при стоянии втечение более длительного времени определяемое содержание CaO снова уменьшалось. Кроме этого применение видоизмененного иодометрического метода определения свободной CaO в отстоявшейся жидкости нецелесообразно, так как в этом случае проще всего определение вести алкалиметрически. Применение же отстоявшейся жидкости может привести и при иодометрическом определении к понижению содержания CaO, благодаря причинам, указанным при описании методов Проктера, и бура-глицериновом.

Иодометрический метод в том виде, как он был предложен Bailar'ом, также не является удовлетворительным, так как заключающиеся в технических известях (кроме CaO)—MgO, $CaCO_3$, силикаты и друг. далеко не безразлично относятся к раствору иода.

Здесь уместно отметить, что и метод с $ZnCl_2$ и NaOH, предлагаемый Bailar, нельзя признать приемлемым для практических целей определения свободной CaO в извести, по указанным выше причинам, а также вследствие образования основных солей [1]) и многих других затруднений.

III

Применение для растворения извести сахарных растворов, основанное на образовании сахаратов кальция, приводит к получению более концентрированных растворов извести.

Так по Lamy [2]):

1000 кб. см. 10% раствора сах.	0°	15°	30°	50°	70°	100°
растворяет гр. CaO	25,0	21,5	12,0	5,3	2,3	1,55
1000 кб. см. воды растворяет гр. CaO	1,4	1,3	1,17	0,96	0,79	0,60

при чем с увеличением концентрации раствора сахара растворимость извести повышается [3]).

Указанные свойства сахара позволили применить его для целей аналитического определения свободной окиси кальция в извести. Так, по Stone и Scheuch [4]) обрабатывают 1 гр. извести 150 кб. см. 10% раствора сахара, взбалтывают втечение 20 мин., отфильтровывают полученный сахарат кальция от нерастворяющихся SiO_2, $CaCO_3$, MgO, Al_2O_3 и Fe_2O_3, и определяют в нем CaO весовым анализом или титрованием 1/5 н HCl в присутствии индикатора тропеолина или розоловой кислоты. По указанию Проктера [5]), рекомендующего этод метод как очень хороший—10 кб. см. фильтрата, полученного как выше описано, титруется 0,1 н HCl в присутствии фенолфталеина, но, как указывают Stone и Scheuch, лучшие результаты получаются если оставлять взболтанную пробу извести с сахаром стоять несколько часов.

Метод Дементьева [6]) отличается от предыдущего тем, что по отделении раствора от SiO_2, $CaCO_3$, MgO, Al_2O_3 и Fe_2O_3, последние промываются 10% раствором сахара; к фильтрату же добавляют метилоранж и титруют нормальной соляной кислотой.

[1]) Samter. Analyt. Schnerell methoden. 1923, II изд., стр. 180.
[2]) Chemiker-kalender 1927, II, стр. 357.
[3]) Зуев. Дефекация и сатурация. 1915, 54 стр.
[4]) Rüdisül. Nachw. Bestimm. u. Trenn. des chemis. Elementen, т. VI, 842 стр.
[5]) Procter-Paessler. Gerberei Chemische. Unters. 1901, стр. 31.
[6]) Дементьев. Технология строительн. матер. 1912, стр. 312.

Метод, указываемый Bailar[1]), заключается в следующем: 5 гр. извести, помещенной в сухую 200 кб. см. колбу, обрабатывается 150 кб. см. горячей воды, по временам встряхивается до тех пор, пока известь погасится. Прибавляют 40 гр. кристаллического сахару, периодически взбалтывают пока известь не перейдет в раствор. По охлаждении хорошо взбалтывают и фильтруют через сухой фильтр. Отбирают аликвотную часть и титруют 2 н азотной кислотой в присутствии фенолфталеина.

При проверке метода Stone и Scheuch, а также метода Дементьева мной была отмечена несходимость отдельных определений CaO в испытуемых известях.

Адсорбционные явления, происходящие в условиях методов—при обработке извести холодным (комнатной температуры) раствором сахара—приводят к понижению содержания CaO в фильтрате. Так, например, при обработке сахарным раствором извести образца № 7, последняя, собираясь в комочки, трудно поддается механическому воздействию для своего измельчения и полностью CaO растворялась в некоторых случаях лишь по истечении трех суток. Окись кальция извести образца № 1 в некоторых случаях растворялась в условиях методов лишь наполовину. Попытка применения отдельных навесок извести для растворения в холодном растворе сахара даже для химического продукта (образец № 7) и титрования (в отсутствии углекислоты) целиком подтверждает образование комочков, растворяющихся с течением времени, что и видно из следующей таблицы.

Оттитровано $CaO^0/_0$ до первого обесцвечивания жидкости	— 95.60
Дотитровано CaO через 2 мин.	— 0.74
„ „ „ 4 „	— 0.81
„ „ „ 8 „	— 0.61
„ „ „ 18 „	— 0.07
Всего оттитровано $CaO^0/_0$	— 97.83

Чтобы по возможности избежать схватывания извести в комочки, я воспользовался следующим приемом: навеску извести в 5 гр. ссыпал в сухую полулитровую колбу, туда же добавлял 50 гр. кристаллического сахара, все перемешивал встряхиванием и добавлял затем дестиллированную воду (охлажденную после кипячения до комнатной температуры) при одновременном непрерывном взбалтывании. Взбалтывание, во избежание образования комьев, продолжалось 15—20 минут, после чего раствор доводился до черты, энергично взбалтывался, отстаивался втечение 1—2 мин. и затем фильтровался. Первые порции фильтрата отбрасывались, последующие титровались 0,5 н HCl. При этом замечательным оказалось то обстоятельство, что первые порции прозрачного фильтрата содержали количество CaO меньшее, нежели последующие, так, например:

Таблица 3.

Порции фильтрата	Окиси кальция в %		
	I-ая	II-ая	III-ья
Образец № 1	52.39	53.34	—
„ № 1	52.41	52.51	—
„ № 1	52.91	53.00	—
„ № 7	95.73	96.05	97.57
Портланд-цемент	4.09	4.35	—
„ „	3.75	3.87	—

[1]) Ind. and. Eng. Chemistry, 1926, 18, стр. 389.

Объяснение подобного (при фильтровании) явления дают Shaw и Mac Intire [1]), которые считают, что первые порции фильтрата, поглощая из фильтра влагу, разбавляются и дают таким образом при титровании пониженные результаты. С этим, однако, нельзя согласиться, так как незначительное количество влаги, заключающееся в фильтре, не может в такой степени влиять, и скорее причиной этого может служить свойство взятого для фильтрования волокнистого материала.

Опыты подтвердили, что применение аналитического фильтра не вызывает изменения в содержании CaO в отдельных порциях фильтра и, наоборот, применение менее чистых фильтров приводит к пониженным результатам.

Предположение о влиянии разложения силикатов на повышение содержания CaO в последующих порциях фильтра отпадает, согласно предыдущим опытам как с чистой CaO, так и портланд-цементом, еще и потому, что определение CaO заканчивается всего лишь в течение 30—40 мин., что по Pellet [2]) не может обусловить указанных повышений содержания CaO.

Было отмечено также, что если в начале растворения извести (5 гр.) при приливании воды образуются комочки, то результаты содержания CaO получаются сниженными, то-есть, что и в этом случае может происходить неполное растворение CaO.

Отсюда вполне понятно примечание Stone и Scheuch о необходимости оставлять взболтанную пробу извести с сахаром стоять несколько часов.

Несовершенное растворение CaO в условиях метода Stone и Scheuch и в методе Дементьева—влияние углекислоты при длительном фильтровании (30 мин.) заставляют признать указанные методы определения CaO в извести непригодными.

Метод же, указываемый Bailar'ом, страдает недостатками вследствие применения концентрированных растворов как кислоты, так и сахара (20% раствор сахара обусловливает повышенную вязкость [3]), вызывающих ошибки при определении CaO.

Чтобы устранить недостатки указанных выше методов определения свободной CaO, мной был разработан следующий метод определения CaO. 5 гр. испытуемой извести ссыпается в мерную полулитровую колбу, обрабатываются приблизительно 400—450 кб. см. кипящей воды и периодически взбалтывается, пока известь погасится. Прибавляется затем 50 гр. чистого кристаллического сахару, взбалтывается, пока главная масса извести растворится, затем охлаждается, доводится прокипяченной, охлажденной водой до метки, тщательно взбалтывается и фильтруется. Отбрасываются первые порции как

Найдено CaO %% *Таблица 4.*

Образец №№	1	2	3	4	5	6	7
	53,04	63,75	75,88	76,35	83,52	92,78	97,74
	53,10	63,67	75,94	76,35	83,65	92,87	97,69
	53,14	63,73	75,86	76,40	83,64	92,75	97,70
	53,08	63,69	75,92	76,30	83,79	92.89	97,74
Среднее . .	53,09	63,71	75,90	76,35	83,65	92,82	97,72

мутного фильтрата, так и последующие прозрачные—всего в количестве 150—200 кб. см. Собранный позже фильтрат титруется 0,5 н HCl в при-

[1]) Ind. and. Eng. Chemistry, 1928. 20, № 3, 313 стр.
[2]) Bul. d'Ass. d. Chim. 1900—01. 18, 114—119 стр.
[3]) Вогрызек. Химия сах. промышленности. 1922, 442 стр, фигура № 11.

сутствии фенолфталеина до обесцвечивания, применяя прием возможно быстрой нейтрализации или прибавляя кислоту в избытке, и оттитровывая последний 0,1 н NaOH. Опыты показывают, что влияние CO_2 при фильтровании получаемых по этому методу растворов очевидно ничтожно, ибо даже при длительном фильтровании на поверхности раствора не наблюдалось появления пленки карбоната кальция. Это находится также в согласии с наблюдениями Зуева[4]) над сатурацией сахаратов кальция. Результаты как отдельных титрований, так и отдельных определений весьма сходящиеся.

Полученные по этому методу результаты видны из приведенной выше таблицы 4.

На основании всего вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Методы (1-й группы) определения свободной CaO в известковом молоке, полученном гашением больших количеств испытуемой извести, то-есть при неполном ее растворении—весьма длительны и неточны.

2. Методы (2-й группы) определения CaO в известковой воде, полученной полным растворением взятой навески извести—длительны, при титровании в случае отстоя или фильтрата дают пониженные, в случае суспензия—колеблющиеся результаты.

3. Методы как 1-й группы, так и 2-й группы должны быть оставлены; исключением мог бы быть бура-глицериновый метод, если бы он не требовал применения большой чистоты реактивов и если бы при нем не сказывалось сильно влияние углекислоты.

4. Из методов (3-й группы) определения свободной CaO в сахарате кальция, полученном обработкой испытуемой извести раствором сахара, следует признать более точным и удобным предлагаемый выше метод, преимущества которого по сравнению с методами, как этой группы, так и двух указанных выше, следующие:

а) Применение сравнительно большой навески (5 гр.) гарантирует минимальную ошибку при отборе пробы извести, материала весьма неоднородного.

б) Применение сахара для растворения извести (в условиях метода) ускоряет изготовление рабочих растворов.

в) Отделение суспенза ($CaCO_3$, MgO, силикаты и др.) фильтрованием не вызывает понижения содержания CaO в фильтрате.

г) Титрование сахарата кальция не вызывает затруднений.

д) Результаты отдельных титрований и определений вполне сходящиеся.

е) Определяемое содержание свободной CaO практически точное и безусловно точнее, чем определяемое другими методами.

ж) Анализ извести требует всего лишь около 3-х (трех) часов времени.

з) Результаты, получаемые по этому методу, менее всего зависят от индивидуальных погрешностей работающего.

и) Метод определения свободной CaO применим ко всем сортам извести.

к) Этот метод в сочетании с разработанным комбинированным, объемно-весовым методом определения CaO (видоизмененный метод Фрезениуса-Классена определения CO_2) может служить для полной характеристики испытуемых известей.

Заканчивая настоящую статью, считаю своим долгом выразить глубокую признательность проф. Н. Н. Орлову за весьма ценные для меня указания.

---

[4]) Зуев. Дефекация и сатурация. 1915, стр. 352.

Сводная таблица определений CaO% различными методами.

№ образца	Весов. м.	Тредвелля		Тредвелля изм.		Отдел. навеск.		Комбинир.	Проктера		Бура-глицер.		Иодометр.		Сахар. м.
	Средн. из 2-х определ.			Средн. из 2-х опред.		Средн. из 3-х опред.		Сред. из 5 оп.	Среднее из 5 опред.				Средн. из 4-х определен.		
	Обесцвечивающие							По CO_2 и общ. сод. CaO	Суспенз	Отстой	Суспенз	Отстой	Прибавлено иода		
		Первое	Полное	Первое	Полное	Первое	Полное						пипетк.	бюретк.	
1	57,43	53,71	55,64	53,11	55,09	50,56	55,94	57,30	54,81	52,95	53,78	52,50	49,98	51,42	53,09
2	68,15	57,93	67,46	58,87	63,90	57,47	66,28	68,60	65,92	63,09	63,43	62,13	55,92	59,35	63,71
3	79,90	74,01	77,90	73,82	76,98	72,96	78,24	80,67	76,86	74,04	75,74	73,83	66,46	71,92	75,90
4	80,77	75,48	79,40	75,64	78,60	73,67	79,08	81,41	76,70	74,62	76,00	73,99	70,93	72,69	76,35
5	85,51	82,43	86,57	73,40	83,63	78,55	84,94	87,09	85,39	83,97	83,62	83,42	81,20	81,56	83,65
6	93,41	75,66	88,06	75,66	83,73	90,67	94,04	95,45	93,91	92,62	91,83	91,56	86,15	90,48	92,82
7	97,84	97,37	97,37	97,49	97,49	97,08	97,08	97,77	97,71	97,51	97,64	97,56	94,93	96,48	97,72

On the Lime Analysis.

by C. A. Dolgov, Eng.-Chem.

Summary

As result of his experimental work the author marks out the unaccuracy, the differences in the results and the great length of time required for determination of free CaO by the usual volumetric-analytical method. To remove some defects in determining CO_2 (according to Fresenius-Claassen) and for determination of the total content of CaO, the author offers a combined volumetric-gravimetric method. The method for free CaO determination is based on applying glycerine — boric acid for purposes of colour-titration. Besides, the author proposes the sugar method, into which he has brought some changes. The advantages of this method are as follows:

1. The use of a comparatively great weight of lime (5 gr.) lessens the error when sampling.
2. Appliance of sugar for dissolving lime (in experiment conditions) accelerates preparation of working solutions.
3. In practice filtration has no influence on the results of CaO determination in filtrate.
4. Titration of calcium saccharate does not call out difficulties.
5. Determination of free CaO content by the author's method is more accurate, than in applying other methods.
6. Time of analysis is reduced to 3 hours.
7. Least of all do the results depend on the individual errors of the experimentator.
8. The method of free CaO determination is appliable to all kinds of lime.

On consideration of all the above-said the method may be recommended as a standard one at the lime-reception.

Киевская Районная Испытательная Станция
Бумажной Промышленности.

(Получена редакцией 15 декабря 1928 г.)

Новое в литературе.

К вопросу о работе и конструкции шахтных газовых печей. A. Beringer. S. B. 1928, №№ 4, 5, 8, 9, 10. Автор на основании ряда теоретических предпосылок и расчетов делает подробный анализ работы газовых печей, освещая факторы, влияющие на ход и экономичность процесса. Исходя из физико-химических данных, он вычисляет теоретический расход углерода при возможной минимальной температуре отходящих газов и определяет таковой в 6,12% по весу $CaCO_3$. В противоположность обычно принятому делению печи на три зоны, A. Beringer различает, исходя из процессов, происходящих в печи, следующие 4 зоны: 1) верхнюю зону, где происходит обмен тепла между известковым камнем и топливом, с одной стороны, и отходящими газами—с другой; 2) зону разложения $CaCO_3$; 3) зону горения топлива и обмена тепла между известью и воздухом; 4) нижнюю зону выхода извести и входа воздуха.

Рассмотрев работу печи в идеальных условиях, автор затем переходит к случаю работы печи с избытком топлива и доказывает, что тогда зона разложения имеет тенденцию подняться вверх, и наоборот, при недостатке топлива она опускается вниз. Точно также автором разобраны случаи работы с избытком и недостатком воздуха и сделан вывод, что правильная и устойчивая работа печи может происходить лишь при работе с небольшим избытком воздуха.

Автор далее касается влияния качества и размеров известкового камня и кокса на процесс обжига. Много внимания уделено также нерегулярностям процесса и причинам, их вызывающим. Различные способы загрузки и выгрузки, применяемые в известковых печах, также находят себе оценку в статье, как и последствия, вызываемые при неправильном проведении этих операций. В заключение автор высказывает мысль, что контроль газовой печи должен быть таким же обязательным, как и контроль другой станции сахарного завода, что проведение такого контроля вполне окупается, так как способствует более продолжительной службе печи, с одной стороны, меньшему расходу топлива, лучшему качеству извести и более правильной работе на станции очистки соков—с другой. По мнению A. Beringer'a, рационально поставленный контроль газовой печи должен заключаться:

1) в автоматическом анализе газов, а при отсутствии приборов—в периодическом анализе газов в лаборатории;
2) в измерении количества газа;
3) в измерении температур в зонах печи, при выходе и у лавера;
4) в анализе полученной извести и определении % недопала;
5) в определении веса известкового камня, кокса и их качества.

И. Чернобыльский.

Хроника.

О конкурсе на лучшую экспериментальную работу, опубликованную в шестом и седьмом томах Научных Записок по сахарной промышленности.

Украинским научно-исследовательским институтом сахарной промышленности перед началом издания шестого тома Научных Записок был объявлен очередной конкурс на лучшую оригинальную экспериментальную работу, выполненную в производственной обстановке сотрудником сахарного завода и опубликованную в шестом томе Научных Записок. После окончания издания шестого тома была созвана комиссия по присуждению премий, которая констатировала, что удовлетворяющие условиям конкурса статьи, как в силу малого количества их, так и в отношении их содержания являются недостаточными для премирования. Ввиду этого комиссия постановила объявленный конкурс продлить также и на седьмой том Научных Записок с тем, чтобы выдать три премии: 250 руб., 150 руб. и 100 руб. за лучшие работы, удовлетворяющие условиям конкурса и опубликованные в шестом и седьмом томах вместе.

В настоящее время издание седьмого тома Научных Записок закончено. Заседание комиссии по присуждению премий состоялось 26 марта 1929 г. На этом заседании были подвергнуты сравнительной оценке 14 статей, опубликованных в шестом и седьмом томах и удовлетворяющих условиям конкурса. В результате этой оценки комиссия постановила распределить объявленные премии следующим образом:

1. Первую премию 250 руб. присудить полностью инж.-тех. Л. Е. Флейшману (Верхнячский сахарный завод) за его работу: „К вопросу об определении пределов рентабельного высолаживания на диффузии“ (Н. З., т. VII, стр. 137).

2. Вторую премию 150 руб. поделить пополам между инж. К. Ф. Шпаковским (Каменогорский сахарный завод) за работу: „Опыт выжигания уноса от антрацита“ (Н. З., т. VI стр. 53) и М. Р. Котляренко (Дерюгинский сахарный завод) за работу: „Химические анализы вод, вращавшихся в Н-ском рафинадном заводе во время производства 1925-26 г.“ (Н. З., т. VII, стр. 345).

3. Третью премию 100 руб. распределить следующим образом. Половину третьей премии (50 руб.) присудить инж.-хим. Э. П. Кибаленко (Моевский сахарный завод) за его работу: „Из наблюдений над ростом свекловицы“ (Н. З., т. VI, стр. 153). Вторую половину третьей

премии поделить пополам между С. П. Уваровым (Моевский сахарный завод): за работу „Техническое нормирование ремонтных работ—кратчайший путь к переходу на семичасовой рабочий день“ (Н. З., т. VI, стр. 340) и И. Р. Лившицем (Шепетовский сахарный завод) за работу: „О рационализации химической очистки соков“ (Н. З., т. VI, стр. 352).

Все премированные авторы, кроме того, будут получать бесплатно восьмой том Научных Записок по сахарной промышленности.

Копія.

ПОЛОЖЕННЯ

про членів-кореспондентів Українського науково-дослідчого інституту цукрової промисловости.

I.

Мета, завдання та склад членів кореспондентів.

1. Метою організації сітки членів кореспондентів інституту є:

1) Встановлення тісного та безпосереднього взаємного наукового зв'язку інституту з виробництвом; 2) організаційне втягнення персоналу цукроварень, підприємств та інших установ, зв'язанних з цукровою промисловістю, до науково-дослідчої колективної праці й всемірна допомога цій праці; 3) інформація технічного персоналу цукроварень про успіхи в науці та техниці й особливо про ті, що їх можна легко пристосувати в умовах нашої дійсности.

2. На члена-кореспондента можна обрати особу, яка мала б потрібну теоретичну підготовку, та успішно працювала б в галузі науково-дослідчої роботи цукрової промисловости, або мала великий виробничий чи організаційний стаж, і могла б здійснювати завдання, які покладає інститут на членів-кореспондентів.

3. Кандидатів на членів-кореспондентів висовують наукові, виробничі, господарчі та професійні організації цукрової промисловости й сам інститут. Висунутих кандидатів обговорює загальне зібрання Наукового Колективу інституту, а затверджує Правління інституту та повідомляє НТУ з відповідною характеристикою кореспондента.

II.

Обов'язки та права членів-кореспондентів.

1. Члени-кореспонденти приймають на себе зобов'язання сприяти зміцненню наукового зв'язку інституту з виробництвом та здійсненню його наукових завдань, яке конкретно може виявитись в персональній участі в науково-дослідчій роботі, в притягненні до цієї роботи інших осіб: в організації наукових гуртків, що ставили б своєю метою вивчення та удосконалювання цукрової промисловости; в допомозі робітничому винахідництву по цукроварнях, в популяризації в широких колах робітників цукроварень досягнень науки та техніки взагалі, й завдань та наукових досягнень інституту з'окрема.

2. Щоб виконати ці завдання, члени-кореспонденти мають право звертатися до інституту за вказівками щодо методології та літератури, потрібних для вивчення тих питань, що їх цікавлять, за допомогою в одержанні самої літератури, приладдя та реактивів, які потрібні для належного переведення їхніх дослідчих робіт, користуватися бібліотекою інституту для вивчення літератури та лабораторіями для постанови дослідів, що через ту чи іншу причину не можна виконати в умовах лабораторій цукроварень. Усі ці звертання інститут задовольняє залежно від коштів, які є в його розпорядженні.

3. Інститут може доручити членам-кореспондентам виконання наукових завдань персонально, або притягувати їх до колективних дослідів, даючи потрібні кошти для виконання цих завдань.

4. Члени-кореспонденти мають право подавати інституту на перегляд та рецензію свої роботи, винаходи, для розгляду та оцінювання яких інститут призначає від себе чи запрошує сторонніх авторитетних рецензентів. Члени-кореспонденти опубліковують свої праці у виданнях інституту нарівні з працями самого інституту.

5. Членів-кореспондентів, що виявляють велику наукову ерудицію та активність, після достатнього практичного та науково-дослідчого стажу можна допустити з дозволу НКО і НТУ ВРНГ УСРР до захисту тез їхньої роботи на рівних з аспірантами катедри основах. Після успішного захисту такі члени-кореспонденти достають стаж наукового співробітника інституту.

6. Члени-кореспонденти під час перебування у Києві беруть участь у всіх наукових засіданнях інституту.

7. Про свою діяльність члени-кореспонденти два рази на рік подають до інституту коротеньки звіти, що їх розглядає інститут. Про висновок інституту щодо звіту члена-кореспондента негайно повідомляється особу, що подала звіт.

8. Члени-кореспонденти, що протягом певного часу ніяк не виявили своєї участи в науковій роботі інституту, постановою Правління можуть бути позбавлені цього стану, повідомивши про це НТУ з відповідною мотивировкою.

„Затверджую“
Нач. НТУ ВРНГ УСРР *Шульман.*
2 Лютого 1929 р.

Richard BERCKHAN, HAMBURG
Рихард БЕРКГАН, в ГАМБУРГЕ

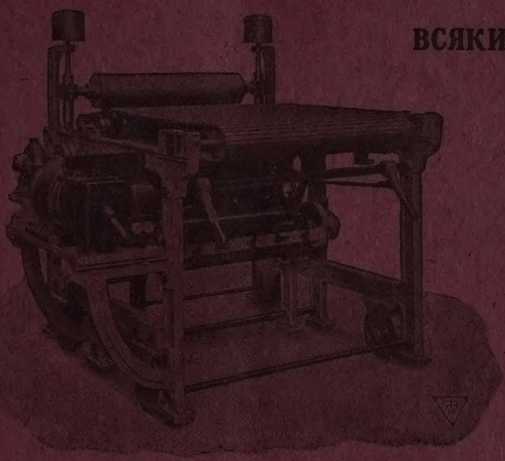
МАШИНЫ ДЛЯ ЭТИКЕТИРОВКИ МЕШКОВ:

ГЕРМАНСКИЙ „ГАНЗА II А“ ПАТЕНТ

ЭТИКЕТИРУЕТ (ПЕЧАТАЕТ) КЛЕЙМИТ

ВСЯКИЕ МЕШКИ:
НОВЫЕ!
СТАРЫЕ!
ЧИНЕННЫЕ!
ШТОПАННЫЕ!

ПЕЧАТАЕТ ОДНОЮ ИЛИ МНОГИМИ КРАСКАМИ!



ВСЯКИЕ ТЕКСТЫ, ТОВАРНЫЕ ЗНАКИ, РИСУНКИ, КЛЕЙМА и пр.
ВСЕ ЧЕТКО!
ЧИСТО!
КРАСИВО!
ЯСНО!

ВЫСШАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ!

ПЕЧАТАЕТ до 1000 шт. МЕШКОВ В ЧАС! ‖ **ЭКОНОМИЯ СИЛЫ! РАБОТЫ! ВРЕМЕНИ! ДЕНЕГ!**

ПРОСТЕЙШЕЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ!

ШТЕМПЕЛЯ! **СПЕЦИАЛЬНЫЕ КРАСКИ!**

Все справки, запросы и пр. (и на русском языке) просим направлять ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО по адресу:

ОБЪЕДИНЕНИЕ ГЕРМАНСК. МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ЗАВОДОВ ДЛЯ СНАБЖЕНИЯ САХАРН. ПРОМЫШЛЕННОСТИ и связанных с ней отраслей

VERKAUFS-GEMEINSCHAFT DEUTSCHER MASCHINENFABRIKEN zur Belieferung der Zuckerindustrie und verwandter Gebiete

BERLIN, N. W. 7, Universitätstr. 3b

Для телеграмм: **Zuckertechnik BERLIN**

При заказах просьба ссылаться на „НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ“

ШЕСТОЙ ГОД ИЗДАНИЯ

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1929 ГОД

ШЕСТОЙ ГОД ИЗДАНИЯ

НА ИЗДАВАЕМЫЙ АМТОРГОМ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ
ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

АМЕРИКАНСКАЯ ТЕХНИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

В ЖУРНАЛЕ ПОМЕЩАЮТСЯ СТАТЬИ ПО:

а) Описанию различных процессов и оборудования;
б) Путям и средствам сообщения;
в) Тепло-, гидро-, электро-технике;
г) Горному делу и металлургии;
д) Промышленной химии;
е) Нефтяному делу;
ж) Гражданскому строительству;
з) Внутри-заводскому транспорту, и. т. д.

ПОДПИСНАЯ ПЛАТА ДЛЯ СССР:

на 12 месяцев — 5 р.; на 6 месяцев — 2 руб. 75 коп.
Цена отдельного номера — 50 коп.

Подписка принимается в издательстве журнала (Amtorg Publishing Division, 165 Broadway, New-Jork City), при чем подписная плата вносится в червонцах во Внешторгбанк, Москва, Петровка 3, на текущий счет № 1635, с одновременным извещением об этом конторы издательства в Нью-Йорке по указанному выше адресу.

Подписка на журнал принимается (помимо главной конторы Амторга) еще в Московских и Ленинградских конторах „Международной Книги" а также в

1) Отделении конторы Амторга: МОСКВА, Кузнецкий Мост, 22.
2) Издательстве Наркомторга: МОСКВА, Ильинка 14, 3-й этаж.
3) Отделе подписки Гостехиздата: МОСКВА, Ильинка, Юшков пер., 5.
4) Отделе подписки московск. почтамта: МОСКВА, ул. 1-го Мая, 26, 3-й этаж.
5) Акц. О-ве „ОГОНЕК": МОСКВА, Тверской Бульвар, 26.
6) Всеукраинской кооперативной книготорговле и изд. „СОЮЗ". ХАРЬКОВ, Горяиновский пер., 2.
7) Центральный книжный склад: „ТЕХНИЧЕСКАЯ КНИГА": ХАРЬКОВ, ул. К. Либкнехта, 17-19.

и во всех провинциальных отделениях вышеуказанных организаций

Київськ. Окліт № 578. Друк. Центрвидав—КПІ. Зам. 88—950.